WO 2005/056391 PCT/DE2004/002733

## Verpackung

5

10

15

Die Erfindung betrifft Verpackungen für Stoffe oder Stoffgemische, insbesondere verderbliche Güter wie Lebensmittel oder Pharmaka.

Dabei sollen Möglichkeiten eröffnet werden, den Inhalt der Verpackung, ohne deren Zerstörung, prüfen zu können. So soll beispielsweise eine Möglichkeit gegeben sein, um Lebensmittel, die in Verpackungen enthalten sind, daraufhin zu überprüfen, ob sie noch verzehrt werden können oder sich ihr Zustand so verschlechtert hat, dass sie zu Schädigungen an Organismen führen können.

Bisher ist es üblich, an Verpackungen Verfallsdaten aufzudrucken oder in bestimmten Stellen Proben der Inhaltstoffe aus einer Verpackung zu entnehmen und diese einer nachfolgenden externen Analyse zu unterziehen. Im letztgenannten Fall muss die Verpackung

WO 2005/056391

15

20

25

30

35

geöffnet oder zumindest eine kleine Öffnung geschaffen werden, die nicht immer vollständig nach der Entnahme geschlossen werden kann.

- Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Möglichkeit vorzuschlagen, um den Zustand von in Verpackungen enthaltenen Stoffen oder Stoffgemischen ohne Zerstörung der Verpackung zu prüfen.
- Erfindungsgemäß ist daher innerhalb der Verpackung ein optisch auslesbares sensitives Element enthalten.

Ein optisch sensitives Element kann dabei eine sensitive Schicht oder Membran allein sein oder eine solche Membran oder Schicht, die auf dem sensitiven Element angebracht ist.

So kann eine solche Membran oder Schicht durch entsprechende physikalische und/oder chemische Zustandsänderungen innerhalb der Verpackung aber auch zeitabhängig ihre Schichtdicke, Brechzahl, Streulichteigenschaften sowie spektralen Eigenschaften im UV, VIS,
NIR, IR ändern und die jeweilige Änderung dann als
Maß für den jeweiligen Zustand benutzt werden.

Auf beispielsweise optischem Wege kann eine oder es können zeitgleich mehrere solcher Änderung mittels Interferometrie, Spektroskopie aber auch durch Oberflächenplasmonenresonanz bestimmt werden.

Schichtdickenänderungen können beispielsweise konzentrationsabhängig auftreten. Dabei kann eine Sauerstoffkonzentration, die Kohlenwasserstoffkonzentration, die Wasserstoffkonzentration oder innerhalb der
Verpackung enthaltenes Wasser die Schichtdicke, beispielsweise durch reversibles Quellen, beeinflussen.

15

20

25

30

35

In einigen Fällen kann aber auch eine temperatur- oder druckabhängige Änderung zu Schichtdickenänderungen führen.

Es können aber auch an sich bekannte Membrane oder Schichten eingesetzt werden, die einen oder mehrere Farbstoffe oder selektive Marker enthalten oder aufweisen. Solche Farbstoffe oder Marker können beispielsweise lumineszieren und eine zustandsabhängig sich ändernde Lumineszenzintensität, -phase oder - abklingzeit kann als Maß für den Zustand von in Verpackungen enthaltenen Stoffen oder Stoffgemischen benutzt werden.

So ist es beispielsweise bekannt, dass bestimmte Lumineszenzfarbstoffe unter dem Einfluss von Sauerstoff in Abhängigkeit dessen Konzentration oder des Sauerstoffpartialdrucks mehr oder weniger lumineszieren bzw. sich das Lumineszenzabklingzeitverhalten entsprechend ändert, so dass mit einem optischen Detektor von außen bei gleichzeitiger oder sequentieller Bestrahlung mit einer Lichtquelle, die Licht in einem Lumineszenz anregenden Wellenlängenbereich emittiert, ausgenutzt werden kann.

Mit der Erfindung können aber auch sich verändernde pH-Werte innerhalb der Verpackung detektiert werden.

Es besteht die Möglichkeit, eine sensitive Membran oder Schicht unmittelbar auf die innere Wandung der Verpackung zu imobilisieren oder zu fixieren, wobei hierfür beispielsweise eine transparente Klebefolie eingesetzt werden kann, die in die Verpackung eingeklebt werden kann.

Die Membran oder Schicht kann aber auch auf einem ge-

sonderten Element angebracht oder fixiert sein, das beispeilsweise in einem Rahmen fixiert ist und dieser Rahmen wiederum mit der Verpackung verbunden werden kann.

5

In einigen Fällen und bei hierfür geeigneten in Verpackungen enthaltenen Stoffen oder Stoffgemischen besteht aber auch die Möglichkeit sensitive Elemente einfach in die Verpackung einzulegen.

10

Weiterhin kann das sensitive Element direkt Teil der Verpackung, beispielsweise durch Verkleben oder Verschweißen, oder die Verpackung selbst sein.

15

Für die Detektion auf optischem Wege sollte zumindest ein Teilbereich einer erfindungsgemäßen Verpackung für das Messverfahren, beispielsweise im entsprechenden Wellenlängenbereich optisch, transparent sein oder ein transparentes Fenster aufweisen. So kann beispielsweise ein infolge eines Fehlers oder einer Undichtigkeit an der Verpackung aufgetretenen Farbwechsel ohne weiteres von außen erkannt werden.

25

20

Die Schichten oder Membranen können mit optischen mechanischen oder chemischen Schutzschichten versehen sein, um unerwünschte Einflüsse auf die Schichten oder Membranen zu verhindern.

30

Solche Schutzschichten sollten möglichst für zu detektierende Stoffe permeabel sein, was beispielsweise mit entsprechend dünnen Metallschichten erreicht werden kann. Solche dünnen Metallschichten, bevorzugt aus Edelmetallen, besonders bevorzugt aus Silber bilden einen Schutz vor Fremdlicht und Feuchtigkeit, sind aber für viele Gase bei entsprechender Dünne noch in ausreichendem Maße permeabel.

35

15

20

25

30

35

Weiterhin lassen sich Infromationen aufbringen. Diese können beispielsweise Kalibrierdaten, Chargennummern beinhalten.

Diese Informationen können auch durch einen an der Membran/Schicht montierten Radio-Frequency-Identify-Chip (RFI) übertragen werden.

Die Erweiterung der Membran/Schicht durch eine integrierte, kompakte Auswerteeinheit ermöglicht die direkte Verarbeitung der Messsignale. Diese Auswerteeinheit kann beispielsweise mittels elektromagnetischer Wellen mit Energie versorgt werden, bzw. die
Signale (Messdaten/Steuerbefehle) übertragen.

Bei aggressiven Medien können Schutzschichten aus PTFE oder PTFE basierte Schichten auf Membranen oder Schichten ausgebildet sein.

Weiterhin lassen sich Schutzschichten aus dielektrischem Material vorteilhaft ausführen. Beispielsweise ein SiO2/SolGel ist hier zu nennen.

> Weiterhin besteht die Möglichkeit, Schutzschichten aus optisch reflektierenden oder absorbierenden Lackschichten, bevorzugt auf Basis von Kunstharz- oder Acryllacken, aufzubauen.

Es besteht aber auch die Möglichkeit mehrere solcher Schichten übereinander anzuordnen.

Eine Kalibrierung der sensitiven Elemente kann beim Verschließen der Verpackung durch Einstellung gezielter Drücke erfolgen, wobei ein Unter- und ein entsprechender Überdruck einstellbar sind.

Es kann aber auch eine gezielte Gaszufuhr eines Normgases bekannter Gaszusammensetzung bzw. Zufuhr von Kalibrierflüssigkeit oder eine Temperaturänderung für die Kalibrierung durchgeführt werden.

5

Die Kalibrierung kann aber auch bereits vor dem Einbringen des sensitiven Elementes in die Verpackung erfolgen. Hierfür kann ein externes Kalibriermodul, in dem definierte Änderungen der Messgröße, beispielsweise definierte Druckänderungen, eingestellt werden können, eingesetzt werden.

10

Mit der erfindungsgemäßen Lösung können mehrfach über größere Zeiträume eine Überwachung der in Verpackungen enthaltenden Stoffe oder Stoffgemische durchgeführt werden, ohne dass eine Beeinflussung aus der Umwelt von außen in die Verpackung erfolgen kann.

15

Die Überwachung kann dementsprechend über die gesamte Transport- und Lagerungskette bis zum Endverbraucher erfolgen, so das ein erhöhter Verbraucherschutz erreichbar ist.

25

20

Es müssen keine Proben aus der Verpackung entnommen werden und es sind hierfür keine entsprechenden zusätzlichen Probenentnahmeelemente erforderlich.

30

Bei der Detektion des Zustandes können an sich bekannte, vorzugsweise optische, Messtechnik eingesetzt werden, die beispielsweise von außen an einen transparenten Bereich der jeweiligen Verpackung angesetzt werden kann.

35

So besteht die Möglichkeit, dass ein geeignetes optisches System mit einer Lichtquelle, deren Licht beispielsweise über einen flexiblen Lichtwellenleiter geführt ist, von außen an die jeweilige Verpackung angesetzt und das Licht der Lichtquelle auf eine Membran oder Schicht gerichtet wird und eine an oder in der Schicht auftretende optische Änderung beispielsweise über diesen Lichtwellenleiter oder einen weiteren Lichtwellenleiter auf einen optischen Detektor gerichtet werden kann.

Ein Messkopf, aus dem Anregungslicht und/oder reflektiertes oder emittiertes Licht auf den optischen Detektor gerichtet werden kann, sollte so ausgebildet
sein, dass der Streulichteinfluss zumindest reduziert
oder konstant ist.

5

WO 2005/056391

10

15

20

25

30

## Patentansprüche

- Verpackung für Stoffe oder Stoffgemische, dadurch gekennzeichnet, dass in der Verpackung ein optisch sensitives Element enthalten ist.
  - Verpackung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass am sensitiven Element oder das sensitive Element eine sensitive Membran oder Schicht vorhanden ist.
  - 3. Verpackung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran oder Schicht spezifischen Schichtdickenänderungen, Streulichtänderungen, Änderungen der optischen Brechzahl, spektrale Änderungen unterliegt.
  - 4. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdickenänderungen über die Methode der Interferometrie, Oberflächenplasmonenresonanz, Spektroskopie gemessen werden können.
  - 5. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdickenänderung konzentrationsabhängig von der Sauerstoffkonzentration, Kohlenwasserstoffkonzentration, ration, Wasserstoffkonzentration, H<sub>2</sub>O-Anteil oder temperatur- oder druckabhängig erfolgt.
  - 6. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Membran oder Schicht einen oder mehrere Farbstoff(e) oder selektiven Marker enthält.
  - 7. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprü-

5

10

20

25

30

che, dadurch gekennzeichnet, dass Zustandsänderungen innerhalb der Verpackung durch Oberflächenplasmonenresonanz, Spektroskopie oder Lumineszenzänderungen an Membran oder Schicht detektierbar sind.

- 8. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Marker oder Farbstoff konzentrationsabhängig (pH, O<sub>2</sub>,) oder temperatur- oder druckabhängig veränderbar ist.
- 9. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Detektion ohne Beschädigung der Verpackung durch diese hindurch erfolgt.
- 10. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran
  oder Schicht direkt auf der Innenseite der Verpackung aufgebracht ist.
  - 11. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran
    oder Schicht an einer Klebefolie fixiert ist,
    die in die Verpackung einklebbar ist.
  - 12. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran
    oder Schicht an/in einem transparenten, auch in
    einem Rahmen fixierbaren, Element mit der Verpackung verbunden ist.
  - 13. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das sensitive Element in die Verpackung eingelegt ist.
  - 14. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprü-

che, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kalibrierung der sensitiven Schicht oder Membran beim Verschließen durch Unter- oder Überdruck, Gaszufuhr, Zufuhr von Kalibrierflüssigkeit und/oder Temperaturänderung durchführbar ist.

5

15. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kalibrierung durch externe Kalibrierung vor Einbringen in die Verpackung durchführbar ist.

10

16. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein externes Kalibriermodul durch Druckänderungen kalibrierbar ist.

15

17. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine sensitive Membran oder Schicht optische, mechanische und/oder chemische Schutzschicht(en) aufgebracht ist/sind.

20

18. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schutzschicht(en) aus permeablen Metall-, Dielektrika-, PTFE oder PTFE basierten Schichten gebildet ist/sind.

25

19. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schutzschicht (en) aus reflektierenden und/oder absorbierenden Lackschichten, insbesondere auf Basis von Kunstharzen und/oder Acryl, gebildet ist/sind.

30

20. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verpackung für elektromagnetische Wellen transparent ist

5

10

15

20

25

30

oder ein elektromagnetische Wellen transparentes Fenster aufweist.

- 21. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Membran/Schicht durch Farbwechsel ohne zusätzliche Messtechnik einen Fehler oder Undichtheit anzeigt.
- 22. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass das sensitive Element Multiparameter detektieren kann.
- 23. Verpackung nach Anspruch 22 dadurch gekennzeichnet, dass die Multiparameter konzentrations-, druck-, feuchte- oder temperaturabhängig sind.
- 24. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf eine sensitive Membran oder Schicht mindestens eine Information aufgebracht ist.
- .25. Verpackung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf/an eine sensitive Membran oder Schicht mindestens ein Radio-Frequency-Identification-Chip (RFI) aufgebracht ist.
- 26. Verpackung nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass in dem RFI Informationen gespeichert und per elektromagnetischen Wellen abrufbar sind.
- 27. Verpackung nach einem der Ansprüche 24/25, dadurch gekennzeichnet, dass die Informationen Kalibrierdaten, Chargeninformationen und Identifikationen beinhalten.

WO 2005/056391 PCT/DE2004/002733

28. Verpackung nach einen der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass an der Membran/Schicht eine Signalauswerteeinheit vorhanden ist.

12

5

29. Verpackung nach Anspruch 28 dadurch gekennzeichnet, dass Messdaten, Steuerinformationen mittels elektromagnetischer Wellen übertragbar sind und/oder und die Energieversorgung so erfolgt.